

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° d publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 468 219**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 79 25878**

(54) Procédé de réalisation en continu par technique papetière de bandes minces poreuses et produits obtenus, notamment électrodes pour piles à combustible.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). H 01 M 4/86, 4/96.

(22) Date de dépôt ..... 18 octobre 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 18 du 30-4-1981.

(71) Déposant : SOCIETE GENERALE DE CONSTRUCTIONS ELECTRIQUES ET MECANQUES  
« ALSTHOM & CIE », société en nom collectif, résidant en France.

(72) Invention de : Claude Lambert et Alexis Tissier.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Pierre Belloc, SOSPI,  
14-16, rue de la Baume, 75008 Paris.

Procédé de réalisation en continu par technique papetière de bandes minces poreuses et produits obtenus, notamment électrodes pour piles à combustible.

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication  
5 de bandes minces, poreuses, en continu, notamment par une technique papetière.

Elle vise également le produit obtenu en mettant en oeuvre ledit procédé, notamment des électrodes pour piles à combustible.

La Demanderesse a eu donc l'idée de mettre en oeuvre une technique  
10 papetière dans le but de réaliser selon une cadence industrielle et en continu des bandes minces, poreuses, pouvant comporter plusieurs couches de très faibles épaisseurs, sans utilisation de produits porophores, l'eau étant le seul agent dispersif utilisé.

A titre purement illustratif mais nullement limitatif le procédé  
15 selon l'invention est mis en oeuvre pour fabriquer des électrodes pour générateurs électrochimiques et notamment pour piles à combustibles.

L'invention a donc pour objet un procédé de fabrication en continu de bandes minces, poreuses, comportant au moins une couche,  
20 caractérisé par le fait que successivement  
- on prépare une dispersion aqueuse de fibres du matériau constituant lesdites bandes, et notamment d'un liant,  
- on étale cette dispersion sous forme de couche,  
- on élimine au moins en partie l'eau de la dispersion  
25 - on sèche  
- on effectue la mise à épaisseur désirée, ladite épaisseur pouvant être inférieure à quelques dizaines de microns.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortent de la description qui suit donnée à titre d'exemple purement illustratif  
30 mais nullement limitatif en référence à l'unique figure annexée qui représente très schématiquement une machine utilisée pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

Le produit de départ est donc une dispersion dans de l'eau de fibres de carbone et d'un liant tel que le polytétrafluoréthylène  
35 (PTFE), ledit liant étant plus précisément précipité sur les fibres de carbone.

- 2 -

En se référant à la figure annexée, on a représenté en 1 un récipient dans lequel on réalise au préalable ladite dispersion. Celle-ci est alors transférée à un dispositif d'alimentation 2, acheminée puis étalée sur la table filtrante 3 de la machine. Sur  
5 cette table filtrante 3 il y a tout d'abord une première élimination d'eau par gravité suivie d'une deuxième élimination par un dispositif d'aspiration (non représenté) ; il en résulte la formation d'une bande 5 dont une partie de l'eau résiduelle est éliminée dans la section des presses 4, la bande 5 étant alors acheminée dans deux  
10 séchoirs successifs 6 et 7 où la presque totalité de l'eau disparaît. Enfin la bande est mise à l'épaisseur désirée par passage à froid entre deux rouleaux 8 notamment.

Eventuellement elle est acheminée vers un four 12 où le frittage du PTFE peut être effectué.

15 On obtient donc une bande très mince, à porosité ajustable, à conductibilité électronique élevée et cela en utilisant un taux de fibres de carbone peu élevé tout en présentant une bonne résistance mécanique. Pour fixer les idées, avec une dispersion aqueuse de 7 à 15% de fibres de carbone pour 93 à 85% de PTFE on a obtenu les  
20 caractéristiques suivantes :

Porosité : 60%

Résistivité longitudinale : 0,1 à 0,03 ohm.cm.

Epaisseur inférieure à 100 microns.

Par ailleurs, les caractéristiques et avantages du procédé  
25 selon l'invention doivent être soulignés.

L'eau est le seul liquide utilisé dans le milieu dispersif, lequel renferme un produit hydrophobe en l'occurrence le PTFE.

L'ajustement de l'épaisseur peut être effectué en jouant uniquement sur la distance mutuelle des rouleaux 8 sans aucun chauffage.  
30 La porosité peut être de même ajustée par simple réglage du débit de dispersion et de la vitesse de rotation des cylindres 8, sans utilisation de produits porophores.

En outre il faut remarquer que la formation de la bande mince s'effectue à l'état humide notamment sur la table filtrante 3, d'où  
35 il résulte la possibilité de réaliser des bandes multicouches.

A cet effet, en se reportant au dessin annexé il suffira de

- 3 -

prévoir un deuxième dispositif d'alimentation 9 en aval du premier alimenté par une dispersion convenable contenue dans un deuxième récipient 10. On notera en outre que la mise en oeuvre d'un liant tel que le PTFE permet précisément de réaliser à température ambiante  
5 toutes ces opérations, et cela sans briser les fibres de carbone.

Une autre caractéristique importante de l'invention découle du fait que la feuille 5 présente même à l'état humide une bonne cohésion ce qui permet, comme exposé ci-dessus, de l'utiliser comme support pour d'autres couches successives de composition et de propriétés différentes, élaborées d'ailleurs en même temps, ces couches  
10 étant elles-mêmes très minces soit une épaisseur inférieure à 20 microns.

On va donc décrire à titre d'exemple nullement limitatif la fabrication d'une électrode à deux couches pour pile à combustible.  
15 L'électrode comporte donc une couche d'arrêt et une couche catalytique.

On rappelle que la couche d'arrêt qui est conductrice assure le transfert électronique de la couche active au collecteur de la pile tout en permettant grâce à sa porosité, aux réactifs gazeux, par exemple l'hydrogène ou l'air, d'atteindre par diffusion ladite  
20 couche catalytique sous faible pression d'alimentation.

De plus grâce à son hydrophobie, la couche d'arrêt permet de localiser l'interface liquide-gaz au sein de la couche active.

En ce qui concerne maintenant la couche active ou catalytique, elle permet grâce à sa conductivité le transfert électronique des  
25 zones réactionnelles vers le collecteur, à travers la couche d'arrêt tout en assurant la diffusion ionique vers les zones réactionnelles ou à partir de ces dernières, ainsi que l'apport en réactifs et cela par suite de sa porosité notamment.

Bien entendu elle présente une activité catalytique vis-à-vis  
30 du processus électrochimique.

Pour fabriquer de telles couches on opère donc comme précédemment indiqué, en utilisant les deux dispositifs d'alimentation 2 et 9.

Plus précisément le dispositif 2 déverse la première dispersion sur laquelle le dispositif 9 déverse la seconde. Il faut noter que  
35 la première couche se forme alors qu'un film d'eau la recouvre encore. A ce moment on déverse donc la deuxième dispersion dont la composition

- 4 -

est différente. Certains de ses éléments vont se mêler à la première couche dont la porosité est encore importante, et cela sans la détruire, ce qui permettra par la suite une cohésion améliorée entre les deux couches. En outre on remarque que la vitesse de filtration de l'eau  
5 à travers la première couche est suffisante pour que l'on puisse déposer une troisième couche sur la deuxième, et que l'ensemble puisse atteindre la section des presses 4 sans aucun support mécanique, et sans détérioration.

Les couches ainsi obtenues simultanément peuvent présenter  
10 de très faibles épaisseurs, de l'ordre de quelques microns, en outre elles se révèlent homogènes, et sans aucune solution de continuité entre les couches.

De telles électrodes bicouche peuvent être aisément intégrées dans des structures de piles à combustible du type filtre-presse  
15 par exemple du type de celle décrite par la Demanderesse dans la demande n° 74.02.516 du 25 janvier 1974 pour "Nouvelle structure et nouveau système de pile à combustible notamment pour combustible carboné et air atmosphérique", piles dans lesquelles la collection du courant peut être assurée au moyen de collecteurs à points ou  
20 à lignes distants entre eux de quelques millimètres, par exemple, par un collecteur gaufré bipolaire.

Généralement un tel collecteur peut être constitué de n'importe quelle matière conductrice, avantageusement d'une feuille de matière plastique chargée de fibres conductrices, notamment de fibres de  
25 carbone. Le contact entre le collecteur et l'électrode est assuré soit par pression, de préférence par soudure ou par collage au moyen d'une colle conductrice, de préférence une résine époxy chargée de carbone.

La Demanderesse a d'ailleurs constaté avec surprise qu'un tel  
30 mode de prélèvement de courant sur des électrodes telles que réalisées conformément au procédé selon l'invention et comportant un taux élevé de PTFE permet d'obtenir des densités de courant de l'ordre de  $300\text{mA}/\text{cm}^2$  pour l'hydrogène et  $200\text{mA}/\text{cm}^2$  pour l'air.

On va maintenant préciser quelques caractéristiques d'électrodes  
35 obtenues en mettant en oeuvre le procédé selon l'invention.

Exemple 1

La couche d'arrêt d'épaisseur 150 microns comporte 7 à 15 % de fibres de carbone et 93 à 85% de PTFE. Sa porosité est de 30 à 60% et sa résistivité de 0,04 à 0,1 ohm.cm.

5 La couche catalytique présente une épaisseur de 20 microns et une composition de 60% de PTFE et 40% de carbone catalysé ou non.

On peut éventuellement prévoir une troisième couche poreuse, hydrophile jouant le rôle de membrane ou de piège à réactif chimique.

Exemple 2

10 La couche d'arrêt présente une épaisseur de 77 microns et la couche catalytique une épaisseur de 23 microns. Sa teneur en platine est de 150 microgrammes/cm<sup>2</sup>, sa résistivité de 0,38 ohm.cm et sa porosité de l'ordre de 50%.

Exemple 3

15 La couche d'arrêt comporte 12% de fibres de carbone et 88% de PTFE, la couche catalytique comporte 60% de PTFE et 40% de carbone à 20% de platine

Les épaisseurs relatives de ces couches sont de 200 microns et 50 microns respectivement.

20 On prévoit une troisième couche inerte, hydrophile comportant des fibres d'amiante. Son épaisseur est de 17 microns.

On notera que les couches catalytique et d'arrêt peuvent comporter de 20 à 99% de PTFE.

25 Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple, mais elle en couvre au contraire toutes les variantes.

30 En particulier, l'invention n'est nullement limitée à la réalisation d'électrodes pour pile à combustible, mais elle pourrait être utilisée pour fabriquer par exemple des bandes chauffantes, des membranes diverses, des filtres, des pièges à espèces chimiques ou des composants de réacteur chimique.

## REVENDEICATIONS

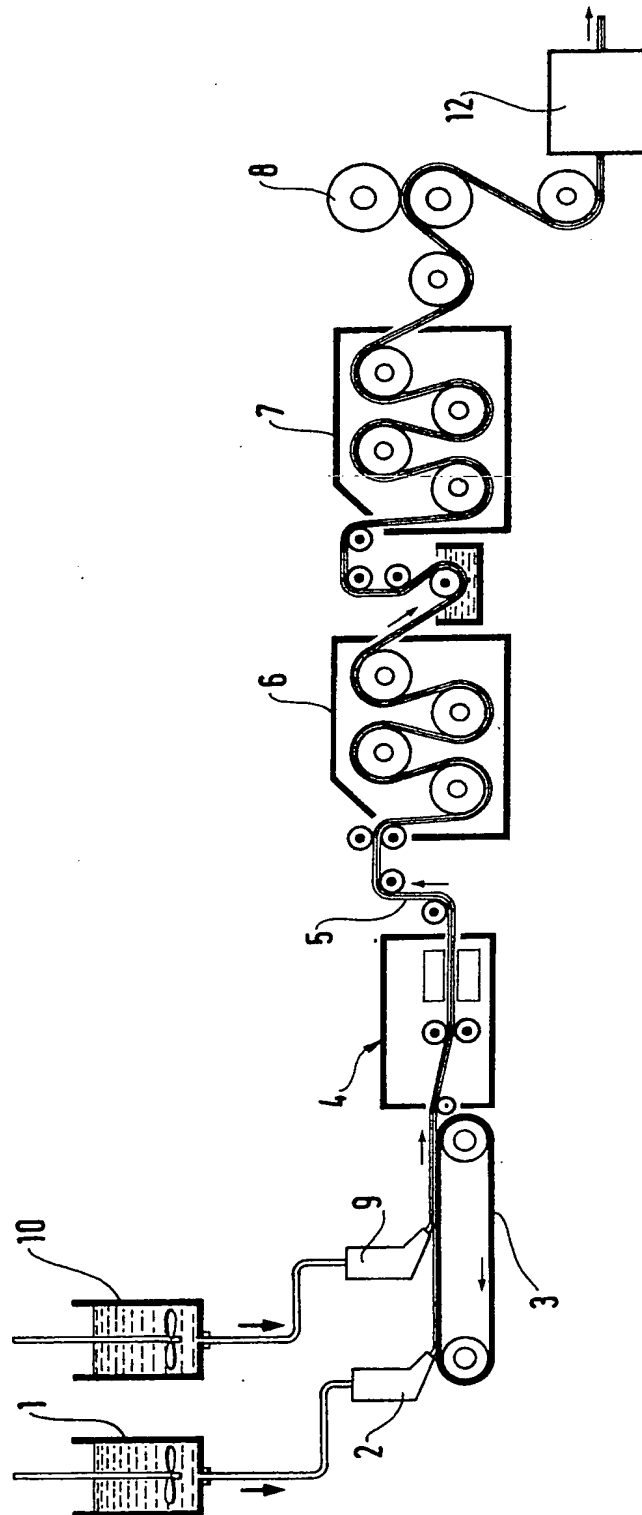
- 1/ Procédé de fabrication en continu de bandes minces, poreuses, comportant au moins une couche, caractérisé par le fait que successivement
- 5 - on prépare une dispersion aqueuse de fibres du matériau constituant lesdites bandes, et notamment d'un liant.  
- on étale cette dispersion sous forme de couche  
- on élimine au moins en partie l'eau de la dispersion  
- on sèche
- 10 - on effectue la mise à l'épaisseur désirée, ladite épaisseur pouvant être inférieure à quelques dizaines de microns.
- 2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la porosité de ladite bande est ajustée à une valeur prédéterminée par réglage notamment du débit de dispersion et de la vitesse d'entraînement de la bande, sans utilisation de produits porophores.
- 15 3/ Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait que l'on réalise des bandes multicouches en étalant des dispersions les unes sur les autres avant élimination de l'eau.
- 4/ Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que
- 20 ladite bande comporte deux couches, à savoir une première couche dite couche d'arrêt et une deuxième couche dite couche catalytique cette bande étant apte à être mise en oeuvre comme électrode de pile à combustible.
- 5/ Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que
- 25 ladite bande comporte en outre une troisième couche réalisée de préférence en une matière hydrophile.
- 6/ Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé par le fait que ladite couche d'arrêt comporte du carbone et un liant.
- 7/ Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé par
- 30 le fait que ladite couche catalytique comporte un catalyseur et un liant.
- 8/ Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé par le fait que ledit liant est du polytétrafluoréthylène mis en oeuvre en proportion pondérale de 20 à 99% sensiblement.
- 35 9/ Dispositif apte à la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications précédentes.

- 7 -

10/ Electrode pour pile à combustible obtenue par mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 8.

11/ Pile à combustible comportant au moins une électrode selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le prélèvement du  
5 courant est effectué par points ou par lignes mutuellement espacés d'une distance de l'ordre du millimètre au moyen d'au moins un collecteur à conductivité électronique.





THIS PAGE BLANK (USPTO)